

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-113159

(43)Date of publication of application : 24.04.2001

(51)Int.Cl.

B01J 19/00
B02C 19/00
C09B 67/04
// C07B 61/00

(21)Application number : 11-292244

(71)Applicant : DAINIPPON INK & CHEM INC

(22)Date of filing : 14.10.1999

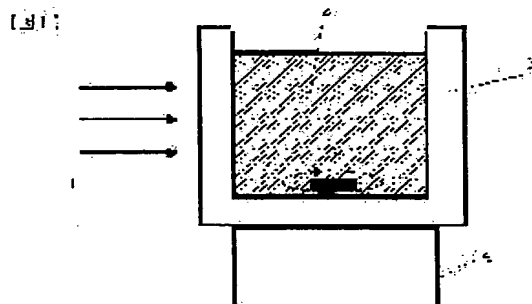
(72)Inventor : MASUHARA HIROSHI
ASAHI TAKESHI
FUKAZAWA NORIMASA
MAEDA TATSUGO

(54) METHOD FOR MANUFACTURING PARTICULATE OF ORGANIC COMPOUND

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a method for manufacturing particulates of an organic compound which yields the particulates of this organic compound by dispersing the organic compound into a solvent, then irradiating the organic compound with a laser beam.

SOLUTION: This method prevents the inclusion of impurities into the particulates in forming the particulates, does not require a special large-sized container and is therefore capable of easily and efficiently manufacturing the particulates of the organic compound of various kinds and sizes. There is no flocculation of the manufactured particulates and the dispersibility thereof may be improved. The particulates may be formed with relatively low energy of about 1.5 J/m².



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

1/2

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2001-113159

(P2001-113159A)

(43) 公開日 平成13年4月24日 (2001.4.24)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テームコード* (参考)
B 0 1 J 19/00		B 0 1 J 19/00	N 4 D 0 6 7
B 0 2 C 19/00		B 0 2 C 19/00	Z 4 G 0 7 5
C 0 9 B 67/04		C 0 9 B 67/04	4 H 0 0 6
// C 0 7 B 61/00		C 0 7 B 61/00	D

審査請求 未請求 請求項の数 7 O L (全 5 頁)

(21) 出願番号 特願平11-292244

(22) 出願日 平成11年10月14日 (1999. 10. 14)

(71) 出願人 000002886

大日本インキ化学工業株式会社
東京都板橋区坂下3丁目35番58号

(72) 発明者 増原 宏

大阪府東大阪市南鴻池町2-4-16

(72) 発明者 朝日 剛

大阪府高槻市日吉台四番町20-56

(72) 発明者 深澤 憲正

千葉県四街道市四街道1-9-6-202

(72) 発明者 前田 龍吾

千葉県佐倉市大崎台4-18-13

(74) 代理人 100088764

弁理士 高橋 勝利

最終頁に続く

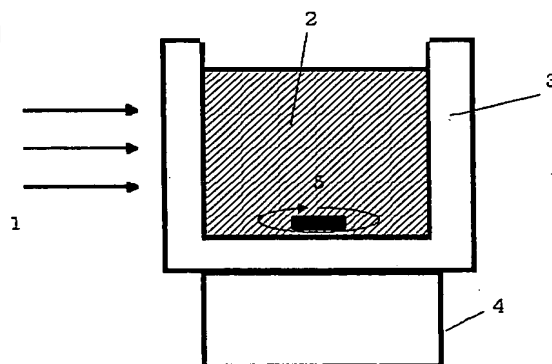
(54) 【発明の名称】 有機化合物の微粒子の製造方法

(57) 【要約】

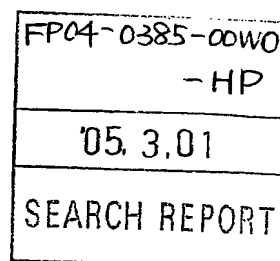
【解決手段】 有機化合物の微粒子の製造方法であって、有機化合物を溶媒中に分散させた後、レーザー光を照射することによって、該有機化合物の微粒子を得ることを特徴とする有機化合物の微粒子の製造方法。

【効果】 微粒子化に際し不純物の混入が無い。特殊な大型の容器を必要としない。従って、簡便で効率良く、種々の種類・大きさの有機化合物の微粒子を製造可能。製造した微粒子の凝集が少なく、分散性の向上が図れる。1. 5 J/m²程度の比較的低いエネルギーで微粒子化可能。

【図1】



BEST AVAILABLE COPY



【特許請求の範囲】

【請求項1】 溶媒中に分散させた有機化合物にレーザー光を照射することを特徴とする有機化合物の微粒子の製造方法。

【請求項2】 平均粒径が $1 \sim 100 \mu\text{m}$ となる範囲に有機化合物を溶媒中に分散させた後、レーザー光を照射する請求項1記載の微粒子の製造方法。

【請求項3】 有機化合物の分散液を攪拌装置を用いて攪拌しながら、レーザー光を照射する請求項1又は2記載の微粒子の製造方法。

【請求項4】 レーザー光として、紫外光、可視光、近赤外、又は赤外光のレーザーを用いる請求項1又は2記載の微粒子の製造方法。

【請求項5】 有機化合物がその構造中に二重結合を有する化合物である請求項1、2又は3記載の微粒子の製造方法。

【請求項6】 有機化合物が有機顔料である請求項1、2又は3記載の微粒子の製造方法。

【請求項7】 溶媒が水又はアルコールである請求項4又は5記載の微粒子の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、有機化合物の微粒子の製造方法に関し、更に詳しくは、特殊な大型の容器を必要とせず、微粒子化に際して不純物の混入がなく、比較的低いエネルギーで微粒子化することができる有機化合物の微粒子の製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】物質を微粒子化（あるいは粉体化）すると比表面積が増大して化学的に著しく高い活性を示すことが知られている。例えば、CdSのような化合物からなる半導体超微粒子では、粒径が小さくなるに従って、バンド構造が離散、吸収端が高エネルギー側へシフトするなどの量子サイズ効果が現れることが知られている。これらの微粒子物質は、バルクとは異なる興味ある各種特性を有し、機能性材料としての応用が期待される。

【0003】既に金属または無機化合物の微粒子については、磁性材料、半導体材料、センサー材料、焼結材料等として有用であることが知られており、これら微粒子の応用、及びその製造方法についての技術開発が進められている。

【0004】一方、有機物質についても、微粒子化による比表面積の増大による化学的活性の向上、電子状態の変化、分散安定性の向上等、様々な興味深い特性が期待され、また、有機色素化合物の微粒子化は、顔料化技術として工業的に非常に重要である。そこで、有機化合物の微粒子化に関する技術開発が求められているが、金属あるいは無機物・セラミックスの微粒子に比べてはるかに遅れているのが現状である。

【0005】一般には有機化合物の微粒子化法として、

ボールミル等による磨砕法が公知であるが、この方法では、磨砕助剤や、磨砕に用いるボールの金属等の不純物が混入し、これらを取り除く作業が必要であるという欠点がある。また、化合物の溶液を貧溶媒中に注入して析出させることにより微細化するという方法が知られているが、溶液温度や注入条件の細かい調整が必要であり、廃液の処理も問題となる。

【0006】金属あるいは無機化合物の微粒子化方法として、不活性ガス雰囲気中で加熱蒸発させるガス中蒸発法が広く知られている。このガス中蒸発法によると、加熱により原子は蒸発し、これが雰囲気不活性ガスにより冷却されて凝縮することにより、空間に微粒子が生成する。不純物が混入しないこと、不活性ガスの導入圧を調整することにより微粒子サイズの制御性があることから、有効な微粒子調製法とされている。

【0007】有機化合物についても同様の手法が適用され、特開昭62-106833号公報、特開昭63-39631号公報に開示されている。しかしながら、有機化合物は一般に熱的に不安定であるため、この方法を適用できる化合物が限定されるという欠点がある。また、不活性ガスを導入して、その圧力の調整が可能である特殊な容器を必要とする。

【0008】また、ガス中蒸発法の改良法として、試料に高強度のレーザー光を照射して瞬間的に加熱蒸発させ、微粒子化する方法も金属など無機化合物について知られている。この方法では、試料の加熱時間が短くなり、粒径分布も狭い良好な微粒子が得られるが、有機化合物については、やはり熱安定性の問題を解決できず、種々の有機化合物に対して適用することは困難である。

【0009】所定圧の反応容器中に原料ガスを導入し、これにレーザー光を照射して加熱し、反応あるいは焼結させて微粒子を製造する方法も知られている。この方法の場合、原料をガスで供給する必要があり、やはり有機化合物の場合には、適用可能な試料の制限が大きい。一般に、ガスを用いる方法では、他の方法に比べて、より小さい微粒子の作成が可能と考えられているが、目的の微粒子を大量に作成することは困難であり、また、生成した微粒子の回収が困難であるという欠点を有する。

【0010】特開昭62-83055号公報には、不活性ガスを充填した密閉容器中で固形材料を回転させつつ、この表面にレーザー光を照射して該固形材料を粉砕する方法が開示されている。この方法では、不純物の混入がなく、固形材料を効率良く粉砕でき、また、粉砕されて生成した微粒子が容器中に堆積するので、その回収も容易である。しかしながら、この方法では、特別な密閉容器が必要であり、また、しばしば調製した微粒子が再凝集して粒子の融合や粗大化が起こりやすく、一度集めた微粒子を再び個々の粒子にまで完全に分散させることは困難である。

【0011】特開平4-63203号公報には、固体試

料を液層中に保持し、高密度のレーザー光を照射することにより、固体試料を蒸発、プラズマ化し、液層中で急激に冷却することによって超微粒子の懸濁液を作成させる方法が開示されている。この方法では、微粒子の凝集を抑制することができるが、試料を蒸発・プラズマ化させて微粒子化するため高強度のレーザー光を照射する必要がある。この方法を有機化合物に適用して、蒸発、プラズマ化させるために、高強度のレーザー光を照射すると、レーザーアブレーションと呼ばれる現象が起こり、化合物が分解してしまう可能性が大きい。また、これら液層中に粉碎用の固体材料を保持してレーザー光を照射する方法では、粉碎用のターゲットを駆動モーターに取り付けているため、大きな固体原料が必要となる。

【発明が解決しようとする課題】

【0012】このように、現在公知の技術の多くは、金属やセラミックスなど無機化合物の微粒子化方法として優れた利点を有するが、材料の機械的強度や熱安定性等の問題から、そのまま有機化合物へ応用することはできない。このため、従来はより微細な任意の種類の有機化合物の微粒子を製造することは極めて困難であった。

【0013】本発明が解決しようとする課題は、従来法では調製が困難であった種々の有機化合物の十～数百nmサイズの微粒子を、容易に、かつ、効率良く製造する方法を提供することにある。また、本発明が解決しようとする第2の課題は、種々の有機化合物の十～数百nmサイズの微粒子が分散した微粒子分散液を提供することにある。さらに、本発明が解決しようとする第3の課題は、分散性が向上した微粒子の製造方法を提供することにある。

【0014】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、鋭意努力した結果、有機化合物をその非溶媒中に分散し、この溶液にレーザー光を照射することによって該有機化合物の微粒子を製造する方法を見出し、本発明を完成させるに至った。

【0015】即ち、本発明は上記課題を解決するために、溶媒中に分散させた有機化合物にレーザー光を照射することを特徴とする有機化合物の微粒子の製造方法を提供する。

【0016】

【発明の実施の形態】本発明の製造方法によって微粒子化可能な有機化合物としては、該化合物が波長190～3000nmの間に光吸収を示し、常温で固体の有機化合物が挙げられる。そのような有機化合物としては、例えば、ナフタレン、アントラセン、フェナントレン、ピレン、ペリレンの如き芳香族炭化化合物とその誘導体；フタロシアン、キナクリドンの如き顔料などである。また、分散媒を選択することにより、水やアルコールに溶解性の各種色素も対象となり得る。

【0017】本発明の製造方法を適用するに際し、溶媒

中に分散させる有機化合物は、合成後の粗製粉末など、任意のサイズ・形状の粉末固体で良いが、微粒子化の効率が向上するので、予め、平均粒径1～100μmの範囲に粉碎しておくことが好ましい。

【0018】溶媒中に有機化合物を分散させる方法としては、分散安定剤を用いても良いが、不純物として残留する恐れがあるので、純度の高い微粒子を必要とする場合には好ましくない。本発明の製造方法では、レーザー光照射によって有機化合物の分散性を向上させることができるので、むしろ、何らかの攪拌装置を用いて、液を攪拌して達成される程度の分散状態で充分である。

【0019】有機化合物を分散させる溶媒としては、例えば、水、アルコール等を用いることができるが、これは、微粒子化する有機化合物が溶解しない溶媒を選択して用いれば良い。ただし、ベンゼンやトルエン等、化学構造中に芳香環を有する溶媒に分散させた場合、例えば、248nmのエキシマーレーザーを照射すると、溶媒自身がレーザー光を吸収してしまうので、好ましくない。分散溶媒の選択は、微粒子化すべき有機化合物が溶解しない溶媒で、かつ、照射するレーザー光の波長において吸収を示さないものを選択すべきである。

【0020】非溶媒中に分散させた有機化合物に吸収波長のレーザー光を照射すると、該有機化合物の粉末が光を吸収し、光吸収部では急激に局所的な温度上昇が起こる。この光照射部の温度上昇は、レーザー光照射後瞬間的に起こり、一方、光照射部周辺の温度上昇は熱伝導によって起こるため、比較的大きな粉末原料を用いた場合には、光吸収部と光非吸収部で急峻な温度差が生じる。このため、粉末のレーザー光照射部とその周辺部に著しい内部応力が生じて固体粉末にクラックが発生し破砕が起こる。粉末がレーザー光の照射波長に強い吸収を有する場合には、光吸収は主として粉末の表面で起こり、光照射表面と内部に温度差が生じるので、この場合にも粉末に内部歪みが生じて破砕が進行する。破砕が進み、原料粉末が小さくなってレーザー光が粉末全体でほぼ均一に吸収される場合でも、粉末表面が周囲の溶媒によって冷却されるため、内部との間に温度分布が生じて応力が発生し、破砕が達成される。

【0021】このように有機化合物の分散に用いる溶媒は、単純に分散用に用いるだけでなく、粉末の冷却、生成した微粒子の回収を容易にするほか、レーザー照射によって粉末に生じたクラックに浸透して破砕を促進する等の役割を担っている。

【0022】以上のように本発明の微粒子の製造方法は、レーザー光照射によって溶媒中に分散した粉末内部に急激な温度差を生じさせ、その結果、内部応力を誘起して粉末を破砕し、該有機化合物の微粒子を得るという方法である。従って、照射するレーザー光は、微粒子化する粉末内部に熱による応力を生じさせる出力を有するものであれば良い。また、過剰な光強度での照射は、有

機化合物の分解、劣化を引き起こすので好ましくない。

【0023】本発明の製造方法に用いるレーザー光としては、紫外レーザー光、可視レーザー光、近赤外レーザー光及び赤外レーザー光からなる群から微粒子化する有機化合物の吸収波長に合わせて選択すればよい。紫外光レーザーとしては、例えば、エキシマーレーザー（193nm、248nm、308nm、351nm）や窒素レーザー（337nm）、YAGレーザーの3倍波及び4倍波（355nm、266nm）などが挙げられる。可視光レーザーとしては、例えば、YAGレーザーの2倍波（532nm）、Aryonレーザー（488nm又は514nm）、その他色素レーザーなどが挙げられる。近赤外レーザー光としては、例えば、種々の半導体レーザー、チタンサファイヤレーザー、YAGレーザー、ガラスレーザー、などが挙げられる。また、これらのレーザーと光パラメトリック発振器を用いて、紫外から赤外領域の任意の波長の光を発振させて用いても良い。

【0024】レーザー光の照射時間は、数十フェムト～数百ナノ秒程度の短時間パルスレーザーを繰り返し照射することが望ましい。これよりも長時間の照射は、原料粉末に溶融や熱分解等の熱損傷を与える傾向にあるので好ましくない。

【0025】照射するレーザー光波長の選択にあたっては、例えば、「有機化合物のUV-VIS図（第2版）（UV-VIS Atlas of Organic Compounds 2nd ed）」（VCH社、1992年発行）、「JOEMハンドブック2ダイオードレーザーに対する染料の吸収スペクトル（Absorption Spectra of Dyes for Diode Lasers JOEM Handbook 2）」（ぶんしん出版社、1990年発行）又は「芳香族化合物の蛍光スペクトルのハンドブック（第2版）（Handbook of Fluorescence Spectra of Aromatic Molecules 2nd ed.）」（アカデミック・プレス（Academic Press）社、1971年発行）などのスペクトル集を参考にすれば良い。

【0026】

【実施例】以下、実施例を用いて、本発明を更に詳細に説明するが、本発明は以下の実施例の範囲に限定されるものではない。

【0027】＜実施例1＞ペリレン結晶を乳鉢上で磨砕して数 μm の粉末とした後、水中に分散させ、ガラス製

レーザー光（351nm、1.5J/m²、パルス幅30ns）を照射した。5Hzで50分間の照射により、 $\sim 150 \pm 100\text{nm}$ のペリレン微粒子が安定に分散した微粒子分散液を得た。このようにして得たペリレン微粒子の粒度分布を測定し、その結果を図2に示した。

【0028】＜実施例2＞フタロシアニンの粉末を乳鉢上で磨砕して数 μm の粉末とした後、水中に分散させ、ガラス製容器中でマグネチックスターラーを用いて攪拌しながらレーザー光（351nm、 $\sim 1.5\text{J/m}^2$ 、パルス幅30ns）を照射した。5Hzで10分程度の照射により、液の色が均一な青色に変化し、フタロシアニン粒子が安定に分散した微粒子分散液を得た。

【0029】＜実施例3＞フタロシアニンの粉末を乳鉢上で磨砕して数 μm の粉末とした後、水中に分散させ、ガラス製容器中でマグネチックスターラーを用いて攪拌しながらレーザー光（532nm、 $\sim 0.8\text{J/m}^2$ 、パルス幅35ns）を照射した。5Hzで10分程度の照射により、液の色が均一な青色に変化し、フタロシアニン粒子が安定に分散した微粒子分散液を得た。

【0030】

【発明の効果】本発明の製造方法は、特殊な大型の容器を必要とせず、また、微粒子化に際して不純物の混入がなく、しかも、1.5J/m²程度の比較的低いエネルギーで微粒子化することができる。従って、本発明の製造方法によれば、簡便で効率良く、種々の種類・大きさの有機化合物の微粒子を製造することができる。また、本発明の製造方法で得られる微粒子は、凝集が少なく、分散性に優れている。

【図面の簡単な説明】

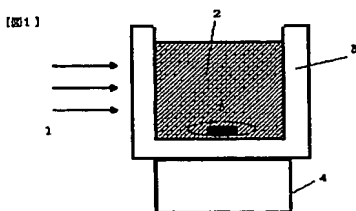
【図1】実施例で用いた有機化合物の微粒子を製造するために用いた製造装置の断面図である。

【符号の説明】

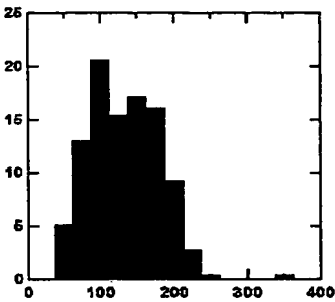
- 1 レーザー光
- 2 有機化合物の分散液
- 3 ガラス容器
- 4 攪拌装置
- 5 スターラーチップ

【図2】本発明の実施例1で得たペリレン微粒子の粒径分布を示した図表である。なお、縦軸は、分率（%）を、横軸は、粒径（ μm ）である。

【図1】



【図2】



フロントページの続き

Fターム(参考) 4D067 CG06 GA07 GA20
4G075 AA27 CA32 CA33 CA34 CA36
CA51 EC11
4H006 AA02 AD15 AD17 BA95 BB14 20
BB31 BJ50 FC54

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 04-063135

(43)Date of publication of application : 28.02.1992

(51)Int.Cl.

B01J 19/12
C04B 35/00

(21)Application number : 02-169869

(71)Applicant : NKK CORP

(22)Date of filing : 29.06.1990

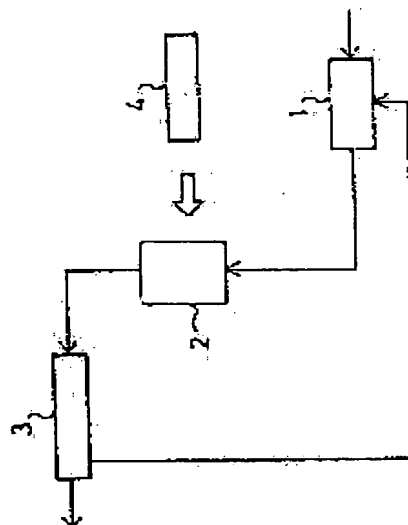
(72)Inventor : OGAWA TAKASHI
OKABE YUKIE
YAMAGUCHI HIROSHI
FUJITANI TADASHI

(54) LIQUID PHASE SYNTHESIS OF CERAMICS

(57)Abstract:

PURPOSE: To continuously produce homogeneous ceramic fine powder in large amt. by irradiating the ceramic source material dissolved in a solvent with UV laser light.

CONSTITUTION: A reaction chamber 2 such as quartz which is transparent for UV laser light is irradiated with UV laser light. The ceramic source material in a dissolved state in a liquid phase is continuously supplied from the source material supplier 1 to the reaction chamber 2 to produce a fine powder material in the chamber. The obtd, fine powder is discharged with the solvent from the reaction chamber 2 and recovered by the use of a solid-liquid separator 3 such as centrifugal filter. The unreacted source liquid separated by the solid-liquid separator 3 is again sent to the source material supplier 1. The particle size, etc., of the obtd, fine powder can be controlled by the intensity, irradiation time, wavelength, etc., of the laser light to be used for irradiation. The obtd, ceramic fine powder has 2-10 μ m particle size, especially 3-5 μ m.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision]

of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

FP04-0385-00WO -HP
05.3.01
SEARCH REPORT

⑨ 日本国特許庁(JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A) 平4-63135

⑤ Int. Cl.⁵

識別記号

庁内整理番号

④ 公開 平成4年(1992)2月28日

B 01 J 19/12

D

6345-4G

C 04 B 35/00

H

6345-4G

A

8924-4G

審査請求 未請求 請求項の数 2 (全4頁)

⑬ 発明の名称 セラミックスの液相合成法

⑭ 特 願 平2-169869

⑮ 出 願 平2(1990)6月29日

⑯ 発 明 者 小 川 高 志 東京都千代田区丸の内1丁目1番2号 日本鋼管株式会社内
 ⑯ 発 明 者 岡 部 幸 恵 東京都千代田区丸の内1丁目1番2号 日本鋼管株式会社内
 ⑯ 発 明 者 山 口 宏 東京都千代田区丸の内1丁目1番2号 日本鋼管株式会社内
 ⑯ 発 明 者 藤 谷 義 東京都千代田区丸の内1丁目1番2号 日本鋼管株式会社内
 ⑰ 出 願 人 日本鋼管株式会社 東京都千代田区丸の内1丁目1番2号
 ⑱ 代 理 人 弁理士 田中 政浩

明 細 書

1 発明の名称

セラミックスの液相合成法

2 特許請求の範囲

(1) 溶媒中に溶解状態にあるセラミックス原料に紫外レーザ光を照射することを特徴とするセラミックス微粉体製造方法

(2) 紫外レーザ光を照射している製造装置に溶解状態のセラミックス原料を連続的に供給することを特徴とする請求項(1)記載のセラミックス微粉体製造方法

3 発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

この発明は、紫外レーザ光を液相状態にあるセラミックス原料に照射して、セラミックス微粉体を製造する方法に関するものである。

〔従来の技術〕

従来のセラミックス微粉体の製造技術は気相合成法と液相合成法に大別される。気相合成法は金属あるいは非金属蒸気と反応ガスから気相でセラ

ミックス微粉体を製造する方法であり、ガス中蒸発法、狭義の気相合成法、気相酸化法等がある。

気相合成法の1つであるガス中蒸発法においては、密閉系の反応装置内部と10⁻⁵トール以下の高真空に排気したのち、不活性ガスと酸素、窒素またはアンモニア、メタン系炭化水素等の反応ガスを数十トール導入する。そして、あらかじめ反応装置内にセットされた金属あるいは非金属原料と加熱蒸発させて、反応ガスと反応させ、微粉体を製造する。この方法によりZnO、AlN、Si₃N₄、BN、TiC等の微粉セラミックスが得られる。狭義の気相合成法は、あらかじめ密閉反応装置内部にセットされた揮発しやすい金属塩化物、水素化合物等を加熱蒸発させ、装置内部に導入された反応ガスを反応させて微粉体を得る方法である。気相酸化法は揮発物の塩化物(AlCl₃、SiCl₄、TiCl₄、FeCl₃等)の蒸気を酸素で酸化することによってAl₂O₃、SiO₂、TiO₂、Fe₂O₃等の微粉体を得る方法である(「粉体と工業」1985年10月号、P25-32、財団法人日本粉体工業技術協会)

FP04-0385-00WO-HP Search Report (2005/03/01) 2/2

特開平4-63135 (2)

編)。

気相合成法による微粉体製造は、いずれの方法でも金属あるいは非金属原料を1000℃以上もの高温で蒸発させ、反応ガスと反応させる必要がある。加熱熱源の種類により分類すると、主なものとして燃焼プロセス、プラズマプロセス、レーザープロセス、電気炉加熱プロセスがある。

一方、液相合成法には液相において金属アルコキシドの加水分解によって微粉体を製造するアルコキシド法がある(「化学装置」、1988年11月号、P24~29)。

(発明が解決しようとする課題)

気相合成法においては、加熱プロセスの違いによって粉体製造条件は大きく異なるが、すべての方法において粉体製造に先立ち、金属あるいは非金属原料を密閉反応装置を開放して反応装置内にバッチ的にセツする必要がある。これはプロセスの工業化上、装置の大型化あるいは製品の大量製造、コストダウン等に対して重大な欠点となる。さらに揮発性化合物は大気中で不安定であり、生

成する微粉体は金属あるいは非金属の加熱温度、反応混合ガスのガス圧、流速等に強く影響される。

一方、液相合成法の場合には、炭化物、窒化物などの微粉体は高温のプロセスを必要とするためアルコキシド法では製造できない。また、液相アルコキシド法も気相合成法と同様、微粉体の製造過程はバッチプロセスである。

この発明は上記のような問題点を解決するためになされたもので、セラミック微粉体を連続的に大量に製造できるとともに同一反応状態を維持して均質なセラミック微粉体を容易に製造できる方法を提供することを目的としている。

(課題を解決するための手段)

上記課題は、溶媒中に溶解状態にあるセラミックス原料に紫外レーザー光を照射することと特徴とするセラミックス微粉体製造方法によって解決される。

セラミックス原料は紫外レーザー光透過性の溶媒に可溶のものである。このセラミックス原料には、セラミック微粉末が、シリカの場合には各種シリ

ケート類、例えばテトラエチルシリケート($\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$)、酸化ケイ系(SiO_2)、サイアロン(SiAl_2O_3)、シリカ等を使用することができる。セラミック微粉末がアルミナの場合には、セラミックス原料としてアルミナ等を使用することができる。セラミック微粉末が酸化アルミニウム(Al_2O_3)又は粉末混合試料として Al_2O_3 - H_2O 等を使用することができる。

溶媒は紫外レーザー光透過性で、かつ前記セラミックス原料を溶解しうるものが選択される。例えば、メタノール、ヘキサン、エーテル、シクロヘキサンを使用でき、テトラエチルシリケートにはメタノールやエーテル、 Al_2O_3 にはメタノール、ヘキサン、シクロヘキサン等を使用できる。

セラミックス原料は常法により溶媒に溶解すればよく、例えば攪拌、加熱等の手段を利用できる。濃度は限定されない。

使用するレーザー光は、ArF、KrF、XeCl等のレーザーガスを使用する紫外レーザー光(エキシマレーザー)が適している。

レーザー光照射中に酸素、窒素またはアンモニア、メタン系炭化水素等の反応ガスをセラミック原料と伴に同時に反応器に供給してもよい。ガスを供給、すなわち、ガスを調整することにより、酸化物あるいは窒化物セラミックスが得られやすくなる。特に、生じる酸化物などは酸化の程度が最も進んだ構造のものとなる。

本発明による製造プロセスの一例の概要を第1図に示す。

石英ガラス製の紫外レーザー光に対して、透明な反応器2に紫外レーザー光源4からのレーザー光を外側から照射する。当該反応器2に液相溶解状態のセラミックス原料を原料供給部1から連続的に供給し、レーザー光によりそこで微粉体を製造する。製造された微粉体は溶媒とともに反応器3から流出し、遠心濾過等の固液分離器3によって回収される。固液分離器3で分離された未反応の原料液は原料供給部1にリサイクルされる。生成する微粉体の粒径等は照射する紫外レーザー光の光強度、照射時間、レーザー光波長などをコントロールする

FP04-0385-00WO-HP Search Report (2005/03/01) 2/2

特開平4-63135 (3)

ことにより、制御することが可能である。微粉体の製造条件としては、反応温度：常温～300℃、反応圧力：常圧、レーザ出力：100～300[mJ/パルス]、レーザ発振数：5～100[Hz]、レーザ光照射時間：1～60[min]などの条件が望ましい。

尚、本発明の方法はバッチ方式にて実施することも可能であることはいうまでもない。

本発明の方法で得られるセラミック微粉体は粒径が2～10 μ m程度、特に3～5 μ m程度にすることができ、しかも均質品を得ることができる。

〔作用〕

このセラミックス微粉体の製造方法は、従来の気相合成法が熱エネルギーによって金属あるいは非金属セラミックス原料を加熱蒸発させ反応させる点に比較し、紫外レーザ光の持つ強力な光子エネルギーを利用して微粉体を合成している。

液相状態にあるセラミックス原料を100℃前後に加熱し紫外レーザ光を照射することで紫外レーザ光の非常に強い光子エネルギーを得て、例えばSi-Hなどの結合が切断され微粉末を得ることがで

きる。

〔実施例〕

第1図に示す装置を用いた。

フッ化水素酸70～90容量部とクロロベンゼン30～10容量部の混合液100重量部を溶媒として、シリカ10重量部およびアルミナ10重量部をセラミックス原料として溶解させた原料液に、KrFレーザ(レーザ光波長248nm)を照射し、シリカを主成分としたセラミックス微粉体を製造した。実験条件を以下に示す。

実験条件

反応器加熱温度	100～300[℃]
レーザ光エネルギー	100～300[mJ/パルス]
レーザ発振数	5～50[Hz]
レーザ光照射時間	5～30[min]
反応圧力	常圧

反応器2は紫外レーザ光に対して透明な石英ガラス製反応器を使用した。

実験結果

セラミック微粉体組成(%)

SiO ₂	91
Al ₂ O ₃	1
イグニッションロス	8

第2図にレーザ光発振数と微粉体生成量、第3図に反応器加熱温度と微粉体生成量の関係、そして第4図に微粉体の粒径分布を示す。

尚、第2図の記号は下記の条件を示している。

	加熱温度 (℃)	エネルギー [mJ]	照射時間 [min]
△	300	150	20
□	200	150	20
×	200	130	5

また、第3図の記号は下記の条件を示している。

	エネルギー [mJ]	加熱温度 (℃)	レーザ光発振数 [Hz]
×	200	10	10
○	150	20	10

〔発明の効果〕

以上のように、この発明によれば均質なセラミックス微粉体を大量に連続的に製造することができる。

4 図面の簡単な説明

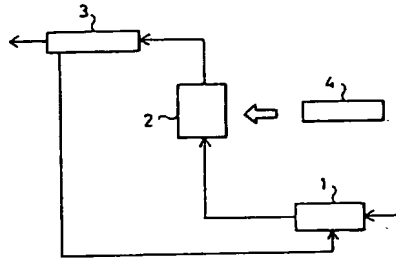
第1図は本発明の方法の実施に利用される装置の一例をブロックフローダイアグラムで表わしたものである。第2図、第3図は実施例による微粉体生成量とレーザ光発振数、反応器加熱温度の関係を示したグラフである。第4図は実施例で製造された微粉体の粒径分布を示したグラフである。

特許出願人 日本鋼管株式会社

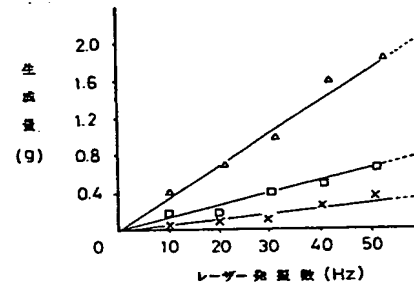
代理人 弁理士 田中 政浩

特開平4-63135 (4)

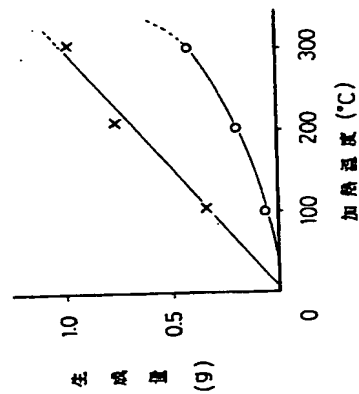
第 1 図



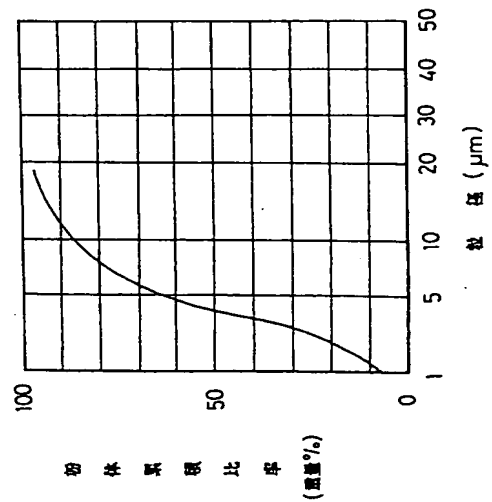
第 2 図



第 3 図



第 4 図



**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

☒ **BLACK BORDERS**

☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**

☐ **FADED TEXT OR DRAWING**

☒ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**

☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**

☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**

☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**

☒ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**

☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**

☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.